Über die

Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Azoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Ernst Richard Heller
aus Eisenach.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Mai 1907.

Erlangen 1907.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

75

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. O. Fischer.

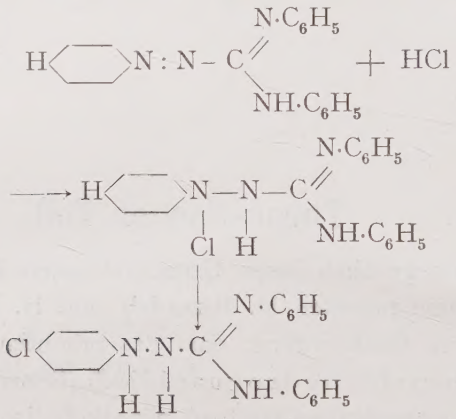
Dekan: Herr Prof. Dr. Lenk.

Theoretischer Teil.

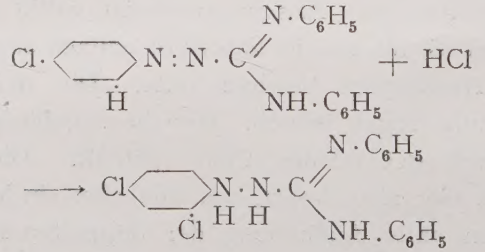
Gelegentlich ihrer Untersuchungen über Aminoguanidine machten M. Busch[1]) und H. Brandt die seltsame Beobachtung, dass das prächtig rot gefärbte Triphenyldehydroguanidin[2]) (Benzolazo-phenylamino-phenylimino-methan), mit alkoholischer Salzsäure behandelt, ein farbloses Salz lieferte, aus dem mittels Ammoniak nicht der ursprüngliche Farbstoff regeneriert wurde. Dieses eigentümliche Verhalten veranlasste sie zu einer näheren Verfolgung dieses Vorganges. Da das vorliegende farblose Chlorhydrat in seinem Verhalten dem Ausgangsmaterial völlig gleich war, schien es, als ob die Salzsäure einfach eine Reduction des Azokörpers bewirkt hätte. Die nähere Untersuchung ergab jedoch, dass die zugehörige Base organisch gebundenes Chlor enthält. Die Salzsäure wirkt hier also derart, dass zunächst ein Molekül derselben unter Aufhebung der doppelten Bindung der chromophoren Gruppe addiert wird und dann ein Austausch des Chloratoms gegen den in para Stellung befindlichen Wasserstoff erfolgt. Ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach entspricht die Base einem Monochlor-triphenylaminoguanidin.

1) Berichte 39, 1395.
2) Berichte 38, 4049.

Die Addition von Salzsäure an die Azoverbindung hat also folgendermassen stattgefunden:

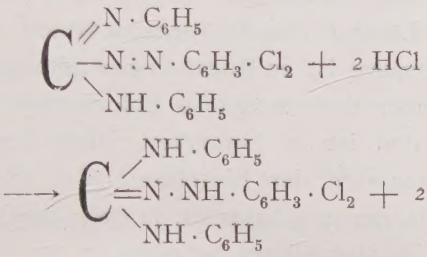


Oxydiert man nun das erhaltene Chlorphenyldiphenylaminoguanidin zum Dehydroguanidin und lässt nochmals alkoholische Salzsäure darauf einwirken, so tritt ein weiteres Chloratom in ortho-Stellung in den Phenylrest ein:

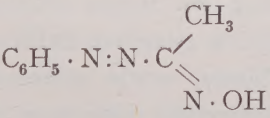


Versucht man jedoch nach nochmaliger Oxydation zum Azokörper eine dritte Substitution von Chlor mittels alkoholischer Salzsäure, so zeigt es sich, dass jetzt eine Spaltung des Moleküls eintritt. Dabei resultiert neben öligen Produkten Anilin und Dichlorphenyldiphenylaminoguanidin. Da hier also ein Reduktionsprozess stattgefunden hat, so musste inter-

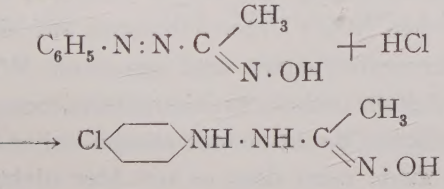
mediär Chlor entstanden sein, und dieses musste im statu nascendi auf einen Teil des Körpers eingewirkt haben:



Bisher ist es allerdings nicht gelungen, einen derartigen höher chlorierten Körper rein zu fassen. Die vorliegende Beobachtung beim Benzolazophenylamino-phenylimino-methan steht nun nicht vereinzelt in der Litteratur da, vielmehr hat schon Bamberger[1]) vor nicht langer Zeit einen ganz ähnlichen Vorgang bei seinen Untersuchungen über Azoaldoxime konstatieren können. So fand er z. B. dass beim Phenylazoacetaldoxim



durch die Einwirkung von alkoholischer Salzsäure eine Hydrazoverbindung entsteht, und bewies zugleich durch synthetische Versuche, dass das Halogen von dem Phenylrest in para-Stellung zur Azogruppe aufgenommen wird:



1) Berichte 35, 59 und 1088.

Oxydiert man die Letztere wieder zum Azokörper, so lässt sich mittels Salzsäure ein weiteres Chloratom in ortho-Stellung einführen. Durch Sättigen der eisessigsauren Lösung des Dichlorazokörpers mit gasförmiger Salzsäure ist es Bamberger gelungen, auch die dritte theoretisch mögliche Chlorierung durchzuführen. Hierbei ist zu bemerken, dass der Widerstand, welcher sich der Einführung der Chloratome entgegenstellt, um so grösser ist, je mehr der Letzteren sich bereits im Benzolkern befinden.

Bamberger nimmt an, dass sich bei dieser Salzsäure-Addition nach einander folgende Vorgänge abspielen:

Die letzte Phase der Reaktion besteht also in der Wanderung des Halogens aus der Seitenkette in den Kern. Analog zu diesen Beobachtungen steht die bekannte Reaktion zwischen Chlorwasserstoff einerseits und dem Chinon, sowie seinen chlorierten Abkömmlingen andererseits. Wie man vom Phenylazoacetaldoxim über die Hydrazoverbindungen zum Trichlorphenylazoacetaldoxim aufsteigt, so gelangt man auch stufenweise über die gechlorten Hydrochinone schliesslich bis zum Chloranil.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. M. Busch dehnte ich nun obige Untersuchungen auf eine Reihe anderer Azoverbindungen aus, um nach Möglichkeit die Azomolekeln näher zu charakterisieren, die der oben dargelegten Reaktion mit alkoholischer Salzsäure zugänglich sind; denn dass es sich hier nicht um eine allgemeine Reaktion aller Azoverbindungen handelt,

konnte man natürlich schon aus der bekannten Beständigkeit der meisten Azofarbstoffe gegen Salzsäure schliessen.

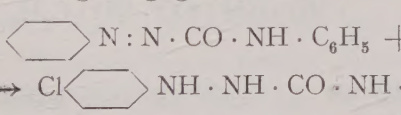
Die Untersuchungen erstreckten sich zunächst auf einen Azokörper, der dem von M. Busch und H. Brandt untersuchten analog gebaut ist, auf das Phenylazocarbonanilid:

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$$

Zunächst gelang es durch Arbeiten in absolutem Alkohol das Produkt der Einwirkung von Salzsäure in Form von farblosen Blättchen zu fassen.

Die Analyse ergab, meiner Erwartung entsprechend, dass ein Chlorhydrat vorlag, dass die zugehörige Base organisch gebundenes Chlor enthält und in ihrer quantitativen Zusammensetzung einem Monochlordiphenylsemicarbazid entspricht. Ich habe auch in diesem Falle nochmals die Stellung des Cl-Atoms festgestellt, indem ich das p-Chlordiphenylsemicarbazid aus p-Chlorphenylhydrazin und Phenylcyanat synthetisch darstellte. Das synthetische Produkt erwies sich als identisch mit dem oben angegebenen.

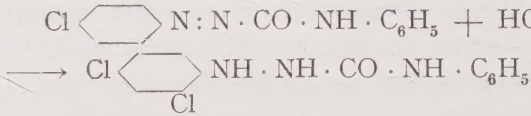
Das Ergebnis stimmt also überein mit den Untersuchungen von Bamberger und von M. Busch (l. c.); die Salzsäure muss demnach folgendermassen in die Azoverbindung eingegriffen haben:



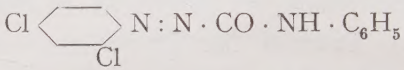
Wird nun das p-Chlor-diphenylsemicarbazid wieder mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung oxydiert, und lässt man auf das entstandene p-Chlorphenylazocarbanilid

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$$

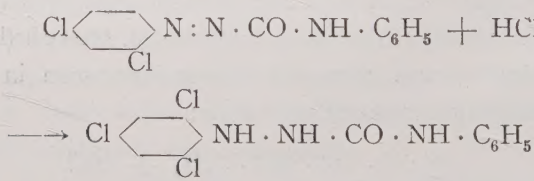
nochmals alkoholische Salzsäure einwirken, so tritt ein weiteres Chloratom in den Kern ein und zwar substituiert das Chlor jetzt in ortho-Stellung:



Ja, es gelang mir auch beim o,p-Dichlorphenyl-azocarbanilid,

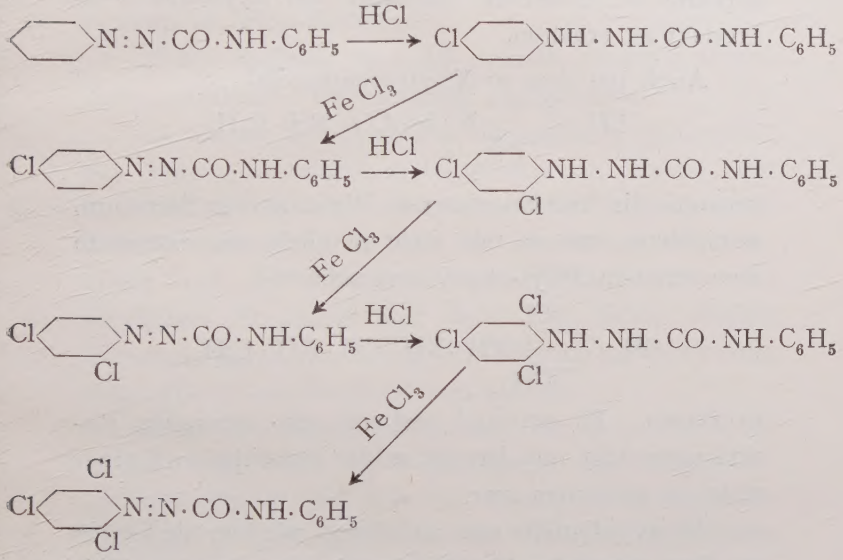


ein drittes Chloratom unter Einwirkung von kalt gesättigter alkoholischer Salzsäure einzuführen, wobei unter gleichzeitiger Hydrierung der Azogruppe das Chlor in die theoretisch noch einzig mögliche ortho-Stellung tritt. Allerdings zeigt sich auch hier wieder die bereits von Bamberger konstatierte Erscheinung, dass das Molekül durch die Anhäufung der negativen Chloratome unbeweglicher wird, denn die Reaktion ging diesmal ziemlich träge vonstatten und konnte erst durch 3stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade bei ca. 50—60° zu Ende geführt werden:

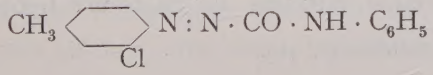


Dieses farblose 1 Trichlorphenyl-4-phenylsemicarbazid lässt sich mit Eisenchlorid in Alkohol nochmals zu dem orangefarbenen o,o,p-Trichlorphenyl-azocarbanilid oxydieren, damit ist aber auch die Grenze der Kernchlorierung erreicht. Ein nochmaliger Versuch, eine Kernchlorierung mittels Salzsäure durch-

zuführen, misslang, indem unter Stickstoffentwicklung Verharzung und wahrscheinlich eine tiefgreifende Spaltung eintrat. Folgende Tabelle gibt eine kurze schematische Übersicht obiger Versuche, wobei die linksseitig angeführten Substanzen die orangefarbenen Azoprodukte, alle rechtseitig stehenden die farblosen durch Einwirkung von Salzsäure gewonnenen chlorierten Semicarbazide darstellen:

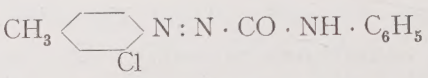


Interessant war nun weiter zu untersuchen, wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn im Phenylazocarbonanilid das in para-Stellung zur Azogruppe befindliche Wasserstoffatom bereits substituiert ist. Zu diesem Zweck ging ich von dem bekannten p-Tolylazocarbanilid aus. Auch dieses wird durch alkoholische Salzsäure zugleich hydriert und chloriert, indem es in o-Chlortolyl-phenylsemicarbazid



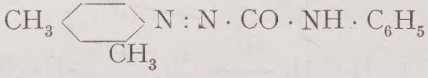
übergeht.

Dieses farblose Monochlorprodukt liess sich mit Eisenchlorid wieder zu dem orangeroten o-Chlortolylazocarbanilid oxidieren:

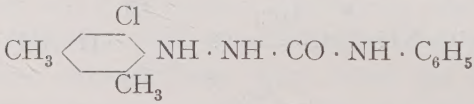


Trotz der verschiedensten Versuchsanordnungen war es mir nicht möglich, bei der nochmaligen Einwirkung alkoholischer Salzsäure ein krystallinisches Produkt zu erhalten.

Auch bei dem m-*X*ylylazocarbanilid



versagte die kernchlorierende Wirkung der Salzsäure, wenigstens war es mir nicht möglich, das erwartete Monochlor-m-*X*ylyl-phenylsemicarbazid



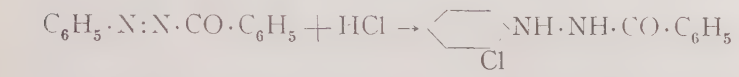
zu fassen. Es entstand vielmehr ein amorphes Reaktionsprodukt, aus dem ein reiner einheitlicher Körper nicht zu gewinnen war.

Es ist jedenfalls sehr auffallend, wie hier die beiden im Kern sitzenden Methylgruppen den normalen Verlauf der Reaktion derart verhindern.

Beim Studium der einschlägigen Litteratur stiess ich auf eine Arbeit von Hantzsch und Singer[1]), die insofern in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Untersuchungen von Bamberger und von M. Busch und meinen bisher gemachten Erfahrungen steht, als auch hier eine reduzierende und zugleich chlorierende Wirkung der Salzsäure beobachtet wurde.

1) Berichte 30, 319.

Sie fanden, dass Benzolazobenzoyl $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_5$ durch Salzsäure in Benzoyl-o-chlorphenylhydrazin umgewandelt wird:



Auffallend und im Widerspruch mit unseren Anschauungen ist die Angabe von Hantzsch und Singer, dass das Halogen hier nicht in para-Stellung eingreift, sondern in ortho-Stellung.

Meine Aufgabe bestand deshalb zunächst darin, diese auffallende Beobachtung nachzuprüfen.

Zu diesem Zweck stellte ich zunächst synthetisch das Benzoyl-o-chlorphenylhydrazin dar, indem ich o-Chlorphenylhydrazin mit Benzoylchlorid in ätherischer Lösung vereinigte. In der Tat stimmt der Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften dieses synthetischen Produktes mit dem von diesen beiden Forschern durch Einwirkung von Salzsäure gewonnenen Benzoyl-o-chlorphenylhydrazin überein.

Diese Erscheinung liess also nur noch die Möglichkeit offen, dass der Schmelzpunkt des Benzoyl-o-chlorphenylhydrazins dem des Benzoyl-p-chlorphenylhydrazins so nahe liegt, dass eine Verwechslung beider Chlorprodukte möglich ist, zumal da sich über das Benzoyl-p-chlorphenylhydrazin keine Angaben in der Litteratur finden. Es wurde analog dem Benzoyl-o-chlorphenylhydrazin dargestellt und es zeigte sich, dass die Schmelzpunkte dieser beiden Verbindungen tatsächlich so nahe beieinander liegen, dass eine Verwechslung beider sehr leicht möglich ist.

Während nun in den bisher behandelten Azoverbindungen die Azogruppe einerseits an Phenyl, andererseits an Carbonyl, also einen organischen Säure-

rest gebunden ist, erstreckten sich meine weiteren Untersuchungen auf einen Körper, in dem die Azogruppe an Schwefel gebunden ist. Ich wählte zu diesem Zwecke das von E. Fischer[1]) beschriebene Benzolsulfinsaure Diazobenzol, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$.

Bei der Einwirkung alkoholischer Salzsäure hatte ich erwartet, dass auch hier eine Reduzierung unter gleichzeitiger Chlorierung stattfinden würde. Eine Chlorierung war jedoch nicht zu bemerken, sondern die Salzsäure bewirkte hier eine völlige Spaltung des Moleküls in seine Componenten, in Benzolsulfochlorid einerseits und Diazobenzolchlorid andererseits:

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 + HCl \rightarrow C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl + C_6H_5 \cdot \underset{\underset{N}{\|}}{N} \cdot Cl$$

Das Ergebnis der bisher mitgeteilten Versuche ist also, dass bei allen Abkömmlingen der Benzolazocarbonsäure, $C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot COOH$, Salzsäure leicht addiert wird und das Additionsprodukt die oben dargelegten Umwandlungen erfährt. Diese Reaktion ist aber, wie die Arbeiten Bambergers lehren, nicht auf die Abkömmlinge der Benzolazocarbonsäure beschränkt, sondern auch, wie Bamberger gezeigt hat, auf die Derivate des Benzolazoformaldehyds anwendbar. Es war nun von besonderem und namentlich auch praktischem Interesse, das Verhalten der rein aromatischen Azoverbindungen und hier in erster Linie der Amino- und Oxy-azo, d. h. der Azofarbstoffe gegen alkoholische Salzsäure näher zu verfolgen. In dieser Beziehung liegen bisher folgende Arbeiten vor, soweit ich wenigstens aus der Litteratur ersehen konnte:

1) Annalen der Chemie 190, 132.

1) O. Wallach und A. Kölliker[1]): »Über die Einwirkung der Salzsäure auf Amidoazoverbindungen«. Wallach[2]) hatte bereits in früheren Jahren die Beobachtung gemacht, dass salzsaures Amidoazobenzol beim Erhitzen mit Eisessig leicht in einen indulinartigen Farbstoff übergeht. Dieselbe Umwandlung bewirkt, wie beide Forscher bei ihren Versuchen zur Aufklärung der Konstitutionsfrage der Induline fanden, auch konzentrierte Salzsäure. Unter Versuchsbedingungen, die den meinigen ziemlich ähnlich sind, fanden sie als hauptsächliche Reaktionsergebnisse Anilin, p-Phenylendiamin und gechlorte Hydrochinone. Nun konnte ich gelegentlich meiner Versuche bei Anwendung von weniger Salzsäure auch die Bildung von indulinartigen Farbstoffen beobachten, einige Male auch die Bildung von p-Phenylendiamin, aber niemals konnte ich die Anwesenheit von Chinon konstatieren, selbst dann nicht, als ich unter den von Wallach angegebenen Bedingungen arbeitete.

2) P. Jacobson[3]) konstatierte ferner, beim Versuch die Azobenzolsäuren auf die gewöhnliche Art mit Salzsäure und Alkohol zu esterifizieren, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Azobenzol in methylalkoholischer Lösung ein komplizierter Zerfall des Moleküls stattfindet: Neben Benzidin, Anilin und Chloranilin entstand eine hochchlorierte Base, das Tetrachlor-p-aminodiphenylamin. Die zugleich hydrierende und kernchlorierende Wirkung der Salzsäure tritt auch hier wieder in Erscheinung. Nach den obigen Ver-

1) Berichte 17, 395.

2) Berichte 15, 2829.

3) P. Jacobson. Chem. Zeitung 1897, 829. Chem. Centralblatt 1898, II, 36.

suchsergebnissen dürfte auch hier bei dieser Reaktion als intermediäres Produkt ein gechlortes Hydrazobenzol anzunehmen sein, das weiter durch Semidin-Umlagerung in den Diphenylamin-Abkömmling übergeht.

Auch aus o-Methylazobenzol erhielt P. Jacobson[1]) bei Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure unter Abspaltung der Methylgruppe das Tetrachlor-p-aminodiphenylamin.

Ich habe nun zuerst den einfachsten Aminoazofarbstoff, das Aminoazobenzol, in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Bei der Behandlung mit alkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur blieb die Einwirkung stets bei der Bildung des Aminoazobenzolchlorhydrates stehen. Beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure im Bombenrohr auf 100° resultierte mono-Chlorparaphenylendiamin $C_6H_3Cl.\ (NH_2)_2$. Leider bot diese Darstellungsweise manche Hindernisse, und trotz der verschiedenartigsten Anordnungen der Versuchsbedingungen glückte es nicht wieder, eine Spaltung im obigen Sinne durchzuführen. Schliesslich gelang es mir, unter Zuhilfenahme von Eisessig als Lösungsmittel eine vollkommene und tiefgreifende Spaltung des Aminoazobenzols mittels Salzsäure durchzuführen.

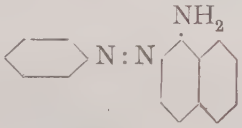
Verlief die Reaktion analog den Beobachtungen von Bamberger, Jakobson und M. Busch, so musste ich hierbei auf einen Diphenylamin-Abkömmling stossen, indem ich annehmen durfte, dass auch hier die intermediäre Bildung eines gechlorten Hydrabenzols eintreten würde, das dann durch Semidin-Umlagerung in ein Diphenylamin-Derivat übergeht.

1) Chem. Zeitung 1897, 829.

Es ist mir aber trotz mehrfacher Ausführung des Versuchs nicht gelungen, ein derartiges Reaktionsprodukt festzustellen; vielmehr erhielt ich neben Ammoniak und Anilin hauptsächlich drei Körper: mono-Chlor-p-Phenylendiamin, p-Chloranilin und Dichlor-p-Phenylendiamin.

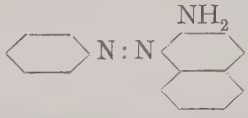
Also auch hier wirkt die Salzsäure wie freier Wasserstoff und freies Chlor, indem die Bildung eines gechlorten Hydrazobenzols eintritt. Aber die Reaktion bleibt hierbei nicht stehen, sondern es tritt eine gänzliche Spaltung des Moleküls an der Stelle der Azogruppe ein, die im wesentlichen zu obigen drei Produkten führt. Um nun zu sehen, inwieweit die Aminoazofarbstoffe im allgemeinen befähigt sind mit alkoholischer Salzsäure in ihre Componenten zu zerfallen, verfolgte ich diese Reaktion an einer Reihe von Naphtylaminderivaten.

Beim Benzolazo-α-Naphtylamin:



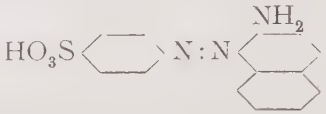
war eine spaltende Wirkung der Salzsäure, selbst beim Einschluss im Bombenrohr und bei Behandlung in eisessigsaurer Lösung, nicht zu bemerken. Die Einwirkung blieb vielmehr bei der Bildung des salzsauren Salzes stehen.

Dagegen beim Benzolazo-β-Naphtylamin:

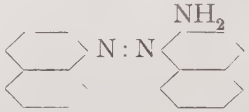


trat schon beim Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung bei Zimmertemperatur vollständige

Spaltung in β-Naphtylamin und Diazoniumsalz ein. Unter denselben Bedingungen erreichte ich auch bei der Sulfosäure des Benzolazo-β-Naphtylamins

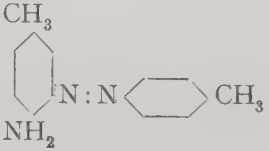


eine völlige Spaltung des Moleküls in seine Componenten. Denselben Erfolg hatte ich beim Naphtalinazo-β-Naphtylamin zu verzeichnen.



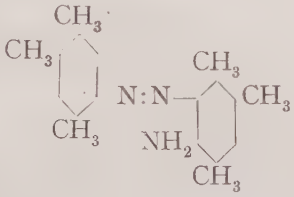
Jedenfalls wird man an der Hand dieser Beispiele annehmen dürfen, dass Azokörper, deren eine Componente aus β-Naphtylamin besteht, bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure unschwer in ihre Componenten zerfallen, ohne dass dabei eine Chlorierung stattfindet.

Da nun bei den β-Naphtylderivaten die ortho-Stellung zur Azogruppe durch die Aminogruppe besetzt ist, versuchte ich festzustellen, ob diese in ortho-Stellung befindliche Aminogruppe für die bei β-Naphtylderivaten beobachtete leichte Spaltung bedingend ist, beziehungsweise ob überhaupt eine derartige Gruppierung allgemein die Spaltung begünstigt. Zu diesem Zwecke wählte ich das analog gebaute o-Aminoazotolnol:



Eine tiefer greifende Einwirkung von Salssäure war jedoch nicht zu bemerken. Die alkoholische Lösung färbt sich beim Einleiten von Salzsäure missfarben grün und bald scheidet sich in blassgelben Nädelchen das Chlorhydrat ab, dass auch bei einer forcierten Behandlung nicht weiter zerfällt.

Beim Aminoazocumol:



also einem Körper, bei dem beide ortho-Stellungen zur Azogruppe wie beim β-Naphtylamin besetzt sind, fand dagegen wieder Spaltung in die Componenten statt, wobei ich unverändertes pseudo-Cumidin isolieren konnte. Eine zur Azogruppe orthoständige Aminogruppe scheint also allein die Spaltbarkeit der Azomolekel nicht zu bedingen.

Die Oxyazoverbindungen erwiesen sich der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure als unzugänglich; ich konnte wenigstens in keinem der zur Untersuchung gelangten Fälle eine Spaltung wahrnehmen.

Meine Untersuchungen erstreckten sich dabei auf das Oxyazobenzol: $C_6H_5N:N.C_6H_4OH$, das Benzolazo-α-Naphtol: $C_6H_5N:N.C_{10}H_6OH$, Benzolazo-β-Naphtol, das Cumolazo-β-Naphtol $C_6H_2(CH_3)_3.N:N.C_{10}H_6.OH$ und auf den technischen Farbstoff Ponceau 3 R: $C_6H_2(CH_3)_2C_2H_5.N:N.C_{10}H_4(SO_3Na).OH$.

Experimenteller Teil.

Disposition.

Die Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf:

1) Phenylazocarbonanilid.
2) p-Tolylazocarbonanilid.
3) m-Xylylazocarbonanilid.
4) Benzoyldiazobenzol.
5) Benzoldiazophenylsulfon.
6) p-Aminoazobenzol.
7) o-Aminoazotoluol.
8) Benzolazo-α-naphtylamin.
9) Benzolazo-β-naphtylamin.
10) Benzolsulfosaures-azo-β-Naphtylamin.
11) β-Naphtalinazo-β-Naphtylamin.
12) Aminoazocumol.
13) Oxyazobenzol.
14) Benzolazo-α-Naphtol.
15) Benzolazo-β-Naphtol.
16) Cumolazo-β-Naphtol.
17) Ponceau 3 R.

I.

Phenylazocarbonanilid und alkoholische Salzsäure,

$C_6H_5 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$.

I. Darstellung von Diphenylsemicarbazid [1]) aus Phenylcyanat und Phenylhydrazin:

1) Berichte der D. chem. Gesellschaft 17, 2884.

5 g Phenylcyanat und 4,5 g Phenylhydrazin werden in wenig absolutem Aether gelöst und unter stetem Umschütteln in kleinen Portionen zusammengegeben. Unter heftiger Wärmeentwickelung erstarrt das gebildete Diphenylsemicarbazid bald zu einem dicken weissen Krystallbrei, der aus sternförmig gruppierten Nadeln besteht. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert zeigt der Körper einen Schmelzpunkt von 170°.

II. Oxydation zu Phenylazocarbonanilid [1]):

Die beiden Wasserstoffatome der NH-Gruppen im Diphenylsemicarbazid stehen zwischen zwei negativen Gruppen, sie sind infolgedessen sehr labil und lassen sich infolgedessen leicht oxydieren, so dass schon schwache Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, oxydierend wirken. Fügt man deshalb zur alkoholischen Lösung des Diphenylsemicarbazids in der Kälte langsam concentrierte Eisenchloridlösung, so beobachtet man bereits beim Einfallen der ersten Tropfen eine intensive Rotfärbung der Flüssigkeit. Bei weiterem Eintragen des Oxydationsmittels bräunt sich die Flüssigkeit (Reduction des Ferrisalzes), bis sie gegen Ende der Oxydation in hellrot umschlägt. Bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser scheidet sich dann das Phenylazocarbonanilid: $C_6H_5N:NCO.NH.C_6H_5$ in schönen glänzenden orangeroten Blättchen vom Schmelzpunkt 121° ab. Der Oxydationsprozess verläuft leicht und glatt; die Ausbeute ist nahezu der theoretischen.

III. Einwirkung von alkoholischer Salzsäure:

Phenylazocarbonanilid wird mit wenig kalt gesättigter alkoholischer Salzsäure übergossen. Dabei

1) Berichte der D. chem. Gesellschaft, 29. 1691.

tritt unter ziemlich starker Selbsterwärmung Lösung ein und zugleich färbt sich die Flüssigkeit intensiv rot. Beim kurzen Stehen bei Zimmertemperatur verschwindet allmählich die Rotfärbung und es scheidet sich ein in farblosen unregelmässigen Blättchen krystallisierter Körper aus. Derselbe ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, in Aether und Wasser dagegen fast unlöslich.

Schneller und quantitativer verläuft die Einwirkung der Salzsäure, wenn dieselbe gasförmig in die absolut alkoholische Lösung des Phenylazocarbonanilids eingeleitet wird. Das Phenylazocarbonanilid löst sich im Alkohol mit hellgelber Farbe; beim Einleiten von trockener Salzsäure rötet sich die Lösung, bis schliesslich das

Chlordiphenylsemicarbazid,

$Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5$

in farblosen Nädelchen ausfällt. Dasselbe schmilzt bei 184° ohne Zersetzung und krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder Benzol in weissen sternförmig gruppierten Nadeln, die Chlor organisch gebunden enthalten. Die Ausbeute betrug 80% vom angewandten Phenylazocarbonanilid.

0,1934 g Sbst.: 0,1057 g AgCl
0,1615 g Sbst.: 23,8 ccm N (24°, 742 mm)

$Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$

Ber. Cl 13,57, N 16,00
Gef. Cl 13,52, N 16,04

Um nun einen Einblick zu gewinnen, in welcher Stellung das Chlor im Monochlordiphenylsemicarbazid in den Phenylkern eingreift, stellte ich zunächst das p-Chlordiphenylsemicarbazid durch synthetischen Auf-

bau dar, indem ich das p-Chlorphenylhydrazin mit Phenylcyanat in absolut ätherischer Lösung in Reaktion brachte.

Zur Darstellung des p-Chlorphenylhydrazins ging ich vom p-Chloranilin aus:

10 g p-Chloranilin werden in 150 g Salzsäure vom spec. Gewicht 1,12 gelöst und diese mit Eis stark gekühlte Lösung wird mit 6,5 g Natriumnitrit in concentrierter wässriger Lösung versetzt. Während des Diazotirens darf die Temperatur nicht über 0^0 steigen. In die salzsaure Lösung des Diazobenzolchlorids, die durch ausgeschiedenes Kochsalz getrübt war, wurden unter beständigem Umrühren und unter Eiskühlung 36 g Zinnchlorür, gelöst in 40 g concentrierter Salzsäure, (spec. Gewicht 1,19) gebracht. Zur Gewinnung der freien Base verfuhr ich nach den Angaben von C. Willgerodt[1]) und A. Böhm. Das p-Chlorphenylhydrazin wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zwischen Fliesspapier getrocknet und über Schwefelsäure aufbewahrt. An der Luft zersetzt es sich bald unter Bräunung. Der Schmelzpunkt liegt bei 83^0. Die Ausbeute betrug ca. 55 p. C. der berechneten.

Zur Darstellung des p-Chlordiphenylsemicarbazids wurden 5 g Phenylcyanat in absolut ätherischer Lösung zur ätherischen Lösung von 4,5 g p-Chlorphenylhydrazin tropfenweise zugegeben. Zur Herabsetzung der Reaktionswärme wurde mit Eis gekühlt. Unter heftiger Reaktion scheidet sich schon nach Zugabe der ersten Tropfen das p-Chlordiphenylsemicarbazid in feinen verfilzten Nadeln ab. Durch Um-

1) Journal f. pr. Chemie 43, 1891.

krystallisieren aus Alkohol wurde dasselbe gereinigt; es schmilzt bei 184°. Nach seinem Schmelzpunkt und seinem Verhalten gegenüber Eisenchlorid ist es also zweifellos identisch mit dem durch alkoholische Salzsäure gewonnenen p-Chlordiphenylsemicarbazid, und bildet damit ein Analogon zu den Untersuchungen von Bamberger und von Busch.

Durch Behandeln mit Eisenchlorid wird vorstehendes p-Chlordiphenylsemicarbazid in absolut alkoholischer Lösung glatt zum

p-Chlorphenylazocarbanilid,

$ClC_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$

oxydiert. Ich erhielt ein in orangefarbenen Nädelchen krystallisiertes Produkt vom Schmelzpunkt 144°. Der Azokörper ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in H_2O und Aether.

0,1730 g Subst.: 25,4 ccm N (22°, 742 mm)

$C_{13}H_{10}N_3OCl$

Ber. N 16,18

Gef. N 16,15.

p-Chlorphenylazocarbanilid und alkoholische Salzsäure.

Diese Monochlorazoverbindung wurde wiederum in Alkohol gelöst und trockene gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Auch hier erreichten wir eine ganz glatte Umsetzung. Nach einiger Zeit schieden sich fast farblose Krystalle ab und schliesslich konnte auch noch beim Einengen der Mutterlauge eine geringe Menge gewonnen werden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den Körper in langen weissen sternförmig gruppierten Nadeln, die bei 190° schmelzen. Nach der Analyse erwies sich der Körper als

o-, p-Dichlordiphenylsemicarbazid,

$Cl_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$.

0,2117 g Sbst.: 0,2057 g AgCl

$C_{13}H_{11}N_3OCl_2$

Ber. 24,01 Cl

Gef. 24,04 Cl.

Auch dieses Dichlordiphenylsemicarbazid liess sich nochmals in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid oxydieren zum

o-, p-Dichlorphenylazocarbonanilid,

$Cl_2 \cdot C_6H_3 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Aus der blutroten alkoholischen Flüssigkeit krystallisierte auf Zusatz von Wasser und nachheriger Eiskühlung die Dichlorazoverbindung in orangefarbenen Nädelchen aus. Dieselbe ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, so gut wie unlöslich in Wasser. In concentrierter Schwefelsäure tritt schmutzig grüne Lösung ein, die allmählich in orangerot umschlägt.

Aus verdünntem heissem Alkohol krystallisiert der Azokörper beim langsamen Erkalten in derben prismatischen Nadeln, beim schnellen Abkühlen in feinen Nädelchen vom gleichen Schmelzpunkt 150°.

o-, p-Dichlorphenylazocarbanilid und alkoholische Salzsäure.

Es gelang mir nochmals, diesen Dichlorazokörper durch gesättigte alkoholische Salzsäure zu entfärben. Allerdings ging die Reaktion diesmal auffallend langsam und schwerfällig von statten und gelang erst vollständig nach 3stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade bei 50—60° und nochmaligem Einleiten

von Salzsäure nach dem Erkalten der Reaktionsflüssigkeit. Auf Zusatz von Wasser fiel dann das

1 Trichlorphenyl-4-phenylsemicarbazid,

$Cl_3 \cdot C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$

in fast farblosen Krystallen aus. Dieselben sind ziemlich leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man das 1-Trichlorphenyl-4-phenylsemicarbazid in feinen weissen, glasglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 188°.

Die Ausbeute betrug ca. 70% der angewandten Dichlorazoverbindung. Die Analyse bestätigte den Eintritt eines dritten Chloratoms in den Kern:

0,1632 g Sbst.: 19 ccm N (19°, 727 mm)

$C_{13}H_{10}N_3OCl_3$

Ber. 12,71 N

Gef. 12,81 N.

Mittels Eisenchlorid lässt sich das vorliegende Semicarbazid wiederum oxydieren zum

Trichlorphenylazocarbanilid,

$Cl_3C_6H_2 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Ich erhielt ein in orangefarbenen Nädelchen krystallisierendes Produkt vom Schmelzpunkt 140°, welches nahezu dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die entsprechende Dichlorverbindung zeigt.

0,2196 g Sbst.: 24,6 ccm N (20°, 746 mm)

$C_{13}H_8N_3OCl_3$

Ber. N 12,79

Gef. N 12,81.

Eine nochmalige Einwirkung von Salzsäure war nicht zu erzielen, wenigstens nicht in unserem Sinne. Trotz der verschiedensten Versuchsanordnungen resultierten stets harzige und teilweise ölige, chlorhaltige Produkte, aus denen selbst bei längerem Stehen, sowie durch Ausziehen mittels Alkohol und Aether, eine Krystallisation nicht zu bemerken war. Sie wurden deshalb nicht näher untersucht.

II.

p-Tolylazocarbanilid und alkoholische Salzsäure,

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$.

I. Darstellung von p-Tolylphenylsemicarbazid:

p-Tolylhydrazin wurde nach den Angaben von E. Fischer dargestellt und zur absolut ätherischen Lösung desselben die molekulare Menge Phenylcyanat ebenfalls in ätherischer Lösung langsam zugegeben. Das p-Tolylphenylsemicarbazid bildet feine verfilzte weisse Nädelchen, die bei 165° schmelzen.

Das p-Tolylphenylsemicarbazid lässt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid leicht oxidieren zu:

Tolylazocarbanilid,

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$

welches auf Zusatz von Wasser in feinen, orangefarbenen Nädelchen ausfällt. Die Fällung wird durch Eiskühlung vervollständigt. Das Tolylazocarbanilid ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert schmilzt es bei 131°.

In Alkohol mit Salzsäure behandelt ging es zunächst mit tiefroter Färbung in Lösung. Nach kurzer Zeit trat vollständige Entfärbung ein, und das

Monochlortolylphenylsemicarbazid,

$CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$

fiel in farblosen Nadeln aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden; es schmilzt bei 180°. Da die para-Stellung zur Azogruppe durch den Alphyl-Rest besetzt ist, konnte das Halogen nur in ortho-Stellung in den Phenylkern substituierend eingreifen. Die Analyse bestätigte obige Formel:

0,2105 g Sbst.: 0,1091 g AgCl

$C_{14}H_{14}N_3OCl$

Ber. Cl 12,88
Gef. Cl 12,83.

Anmerkung: Eine Chlorbestimmung dieses Monochlortolylphenylsemicarbazids wurde auf Anraten des Herrn Prof. Dr. M. Busch nach einer Methode ausgeführt, die Hugo Schiff, zur Vereinfachung von Halogenbestimmungen in organischen Substanzen, im Centralblatt 1906, II. 1519 und in der Zeitschrift für analyt. Chemie 45, 571 anführt. »Die gewichtsanalytisch durchgeführte Chlorbestimmung ergab einen Wert, der weit hinter dem theoretischen zurückblieb. Da die angewandte Substanz völlig analysenrein vorlag, war es für uns von Interesse, die allgemeine Anwendung obiger Methode zu kontrollieren. Zu diesem Zweck führten wir eine Chlorbestimmung von p-Chloranilin aus. Auch hier konnten wir, trotz 1 stündigen Erhitzens feststellen, dass die Substanz nicht völlig zersetzt war. Das Verfahren wird auf seinen praktischen Wert von anderer Seite noch weiter geprüft, doch z. Z. kann ich noch kein Resultat dieser Untersuchungen mitteilen.«

Das Menochlortolylphenylsemicarbazid wurde in alkoholischer Lösung oxydiert zum

Monochlortolylazocarbonanilid,

$CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Schon beim Einfallen der ersten Tropfen Eisenchlorid färbte sich die Lösung intensiv rot. Das Eisenchlorid wurde in kleinen Portionen unter stetem Umrühren zugegeben, bis die Farbe der Lösung in schmutzig braun umschlug. Beim vorsichtigen Versetzen mit Wasser fiel die Azoverbindung in orangeroten Nadeln aus, die dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie die analoge Monochlorphenylverbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 145°.

0,1944 g Sbst.: 27 ccm N (22°, 745 mm)

$C_{14}H_{12}N_3OCl$

Ber. N = 15,72

Gef. N = 15,75.

Monochlortolylazocarbanilid und alkoholische Salzsäure.

2 g dieser Monochlorazoverbindung wurden nochmals mit concentrierter alkoholischer Salzsäure zur Reaktion gebracht. Sie löste sich darin bedeutend schwerer als das ungechlorte Tolylazocarbanilid; erst beim Erwärmen trat vollständige Lösung unter tiefroter Färbung ein.

Die Lösung entfärbte sich nach mehrtägigem Stehen, sowie beim Erwärmen nur unmerklich, und auf Zusatz von Wasser fiel ein grauer amorpher Niederschlag, der trotz der verschiedensten Versuche nicht krystallinisch zu erhalten war. Eine zweite Kernchlorierung war also hier nicht durchzuführen; jedenfalls war eine tiefgreifende Spaltung des Moleküls eingetreten.

III.

m-Xylylazocarbanilid und alkoholische Salzsäure,

$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$.

I. Zur Darstellung des *X*ylylhydrazins wurde im wesentlichen die Methode von Klauber[1]) benutzt, allerdings machte sich aus praktischen Gründen eine Aenderung der Vorschrift nötig beim Abscheiden der freien Base aus dem *X*ylylhydrazinsulfonsaurem Natrium. Ich verfuhr zweckmässig wie folgt:

10 Teile des fein gepulverten sulfonsauren Salzes wurden in 100 Teile 15—20% Salzsäure eingetragen und auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln so lange erhitzt, bis alles gelöst war und die Flüssigkeit sich schwach gelb färbte. Nach dem Erkalten wurde das Hydrazin durch schnelles Zugeben von überschüssiger Natronlauge in Freiheit gesetzt, wobei durch Einwerfen von Eisstücken gut gekühlt wurde. Das *X*ylylhydrazin, welches sich in Nadeln abscheidet, wurde in Aether aufgenommen und hinterblieb nach dem Verdunsten desselben in fast farblosen Nadeln, die sich im Exsiccator ziemlich lange halten, während sie sich an der Luft bald unter Bräunung zersetzen. Zur Darstellung des

m-*X*ylylphenylsemicarbazid,

$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$

wurden 8 g *X*ylylhydrazin in absolut ätherischer Lösung und 7 g Phenylcyanat tropfenweise zusammengegeben. Es schied sich schon nach dem Einbringen der ersten Tropfen unter heftiger Reaktion ein dicker Crystallbrei von verfilzten Nädelchen ab.

1) Monatsberichte 11, 283.

Das Semicarbazid ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Aether und Ligroin, unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 172°. Die Ausbeute ist sehr gut.

0,1584 g Sbst.: 25,3 ccm N (20°, 732 mm)

$C_{15}H_{17}N_3O$

Ber. N = 16,47

Gef. N = 16,51.

Das m-Xylylphenylsemicarbazid wurde in Alkohol mit Eisenchlorid oxydiert zu

m-Xylylazocarbonanilid,

$(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$

welches auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung in Form von orangeroten Nadeln ausfiel, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bei 135° schmelzen.

0,1554 g Sbst.: 22,8 ccm N (19°, 737 mm)

$C_{15}H_{15}N_3O$

Ber. N = 16,60

Gef. N = 16,63.

Trotzdem ich diese Azoverbindung in der verschiedensten Weise mit alkoholischer Salzsäure behandelte, konnte ich keine Reaktion in unserem Sinne wahrnehmen. Es trat zwar immer schwache Verfärbung ein, aber selbst beim längeren Stehen und Erwärmen der Lösung fiel kein krystallinischer Niederschlag. Beim Einengen und Versetzen mit Wasser schied sich eine schmutzig grüne amorphe Masse aus. Es gelang mir aber nicht, daraus eine Base zu isolieren, da der Körper bei der Behandlung mit Alkalien verharzt.

IV.

Benzoyldiazobenzol und alkoholische Salzsäure,

$C_6H_5 \cdot N : N \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Unsere weiteren Untersuchungen sollten sich jetzt auf einen Körper von der Zusammensetzung R·N:N·CO·R erstrecken. Zu diesem Zwecke wählte ich das von E. Fischer [1]) durch Oxydation von Benzoylphenylhydrazin mittels gelben Quecksilberoxydes dargestellte Benzoyldiazobenzol. Beim Studium der einschlägigen Litteratur fand ich jedoch, dass diese Verbindung bereits hinsichtlich der Einwirkung von Salzsäure von A. Hantzsch [2]) und M. Singer bearbeitet worden ist. In Verfolg ihrer Studien über Isomerieerscheinungen bei den Diazosulfonverbindungen [3]) zogen sie auch als einzig bekannten Repräsentanten der Diazoketone das Benzoyldiazobenzol in den Kreis ihrer Untersuchungen. Eine Stereoisomerie konnten sie an dem betreffenden Körper nicht wahrnehmen, wohl aber fanden sie beim erfolglosen Versuch, das Benzoyldiazobenzol durch Salzsäuregas zu isomerisieren, eine Einwirkung der Salzsäure, die sich eng an die von uns gemachten Erfahrungen beim Phenylazocarbanilid anschliesst. Auch beim Benzoyldiazobenzol wirkt die Salzsäure teils reduzierend, teils chlorierend und als Endprodukt entsteht

Benzoyl-o-Chlorphenylhydrazin,

$Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Allerdings in einem Punkte weichen die Angaben von Hantzsch von unseren Erfahrungen ab. Wäh-

1) Annalen 190, 126.

2) Berichte 30, 319.

3) Berichte 30, 312.

rend wir fanden, dass das Chlor immer zunächst in para-Stellung zur Azogruppe substituierend in den Kern eintritt, und erst wenn diese besetzt ist in ortho-Stellung tritt, hat Hantzsch hier die Bildung einer ortho-Substitution beobachtet. Um nun diese abweichende Erscheinung zu enträtseln, stellte ich zunächst synthetisch das Benzoyl-o-Chlorphenylhydrazin dar, indem ich zu o-Chlorphenylhydrazin in absolut ätherischer Lösung tropfenweise Benzoylchlorid im molekularen Verhältnis zugab.

1) Darstellung von o-Chlorphenylhydrazin:

15 g o-Chloranilin wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge concentrierter Salzsäure versetzt, wobei sich das salzsaure Salz als weisser Krystallbrei abschied. Die zusammengeballte Krystallmasse wurde fein zerrieben und in den die Salzsäure enthaltenden Kolben zurückgegeben. Unter guter Kühlung wurde mit 9 g Natriumnitrit diazotiert. Erst trat klare Lösung ein. Unter guter Kühlung wurde nun durch langsames Eintragen einer kalten Lösung von 55 g Zinnchlorür in 60 g concentrierter Salzsäure reduziert. Der entstandene Krystallbrei vom Zinndoppelsalz wurde abgesaugt, in wenig Wasser gelöst und unter Einwerfen von Eisstücken mit concentrierter Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Das in Freiheit gesetzte Hydrazin wurde schnell in Aether aufgenommen. Die getrocknete ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers eine schwach gelb gefärbte ölige Masse, die nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Der Schmelzpunkt liegt bei 48°.

2) Bei der weiteren Verarbeitung zum Benzoyl-o-Chlorphenylhydrazin ist einige Vorsicht erforderlich.

Jeder Ueberschuss von Benzoylchlorid ist zu vermeiden und für gute Kühlung ist Sorge zu tragen, weil sonst stets ein Gemenge von Mono- und Dibenzoylderivat entsteht, deren Trennung Schwierigkeiten bereitet. Ich verfuhr folgendermassen: Zu einer gekühlten Lösung von 2 Molekülen o-Chlorphenylhydrazin in der fünffachen Menge Aether trug ich allmählich genau 1 Molekül Benzoylchlorid ein. Neben salzsaurem Hydrazin scheidet sich dabei der grösste Teil des Benzoylderivates als feine weisse Krystallmasse ab. Ich filtrierte vom Aether ab und beseitigte das salzsaure Salz durch mehrmaliges Erwärmen mit Wasser und krystallisierte den Rückstand zur völligen Reinigung einmal aus Alkohol um, wobei das Benzoyl-o-chlorphenylhydrazin in weissen feinen Prismen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 152°; er stimmt also mit den Angaben von Hantzsch überein.

Ich konnte mir diese auffallende Tatsache nur noch so erklären, dass der Schmelzpunkt des Benzoyl-o-chlorphenylhydrazins dem des Benzoyl-p-Chlorphenylhydrazins so nahe liegt, dass eine Verwechslung beider Verbindungen möglich sei.

3) Da sich über das Benzoyl-p-Chlorphenylhydrazin in der Litteratur keine Angaben fanden, stellte ich es analog der ortho-Verbindung dar, um die Schmelzpunkte beider Hydrazine vergleichen zu können. Das benötigte p-Chlorphenylhydrazin stellte ich nach den auf pag. 21 angegebenen Vorschriften dar und gab auf 2 Moleküle Hydrazin ein Molekül Benzoylchlorid zu. Das salzsaure Salz beseitigte ich durch mehrmaliges Erwärmen mit Wasser. Das Benzoyl-p-Chlorphenylhydrazin ist leicht löslich in Alko-

hol, Aether, Chloroform, schwer löslich in Ligroin und Wasser. Aus Ligroin-Gasolin krystallisiert es in kleinen, unregelmässigen weissen Blättchen, die bei 153° schmelzen.

Die Schmelzpunkte der beiden isomeren Hydrazine liegen also tatsächlich so nahe bei einander, dass eine Verwechslung sehr leicht vorgelegen haben kann.

V.

Benzolsulfinsaures Diazobenzol und alkoholische Salzsäure,

$C_6H_5N : N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$.

1) Darstellung von **Phenylbenzolsulfazid:**

$C_6H_5NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ nach E. Fischer[1]):

Man bringt zu einer ätherischen Lösung von 2 Molekülen Phenylhydrazin allmählich 1 Molekül Benzolsulfochlorid. Die sich ausscheidenden Krystallmassen werden mit Aether gewaschen, dann wird zur Entfernung des salzsauren Salzes mehrmals mit Wasser auf dem Wasserbad erwärmt und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Das Phenylbenzolsulfazid besteht aus weissen verfilzten Nadeln; dieselben sind in Aether schwer löslich, etwas leichter in heissem Chloroform und Benzol, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol. Sie schmelzen bei 146° unter geringer Zersetzung.

2) Dieses Phenylbenzolsulfazid wurde durch Oxydation mittels gelben Quecksilberoxydes in das

Benzoldiazophenylsulfon,

$C_6H_5N : N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$

übergeführt. Die Oxydation wurde entgegen der

1) Annalen 190, 132.

Vorschrift von Königs[1]) nicht in alkoholischer Lösung ausgeführt, weil die Ausbeute viel zu wünschen liess, sondern ich oxydierte in Chloroform Lösung. Das Benzoldiazophenylsulfon scheidet sich dabei in gelben rhombischen Blättchen ab. Es schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 75—76° unter Gasentwicklung.

3) Einwirkung von alkoholischer Salzsäure:

Eine Probe dieser Diazoverbindung wurde mit concentrierter alkoholischer Salzsäure versetzt; dabei trat unter intensiver Rotfärbung Lösung ein. Nach kurzem gelinden Erwärmen trat vollständige Entfärbung ein unter gleichzeitiger heftiger Stickstoffentwicklung. Auf Zusatz von Wasser krystallisierte in feinen weissen Nadeln ein Körper aus, der sich als Diphenylsulfon erwies. Auch beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung des Diazokörpers entstand das Diphenylsulfon. Leitet man dagegen unter guter Eiskühlung Salzsäure bis zur Sättigung ein und giesst dann die entfärbte Reaktionsflüssigkeit auf Eis, so macht sich ein intensiver Geruch nach Benzolsulfochlorid bemerkbar. Daraufhin erwartete ich die Bildung von Phenylhydrazin, es gelang mir aber nicht, dasselbe nachzuweisen.

Es konnte also nur Spaltung des Moleküls eingetreten sein in Benzolsulfochlorid einerseits und Diazobenzolchlorid andererseits. Ich kuppelte deshalb die Lösung mit einer alkalischen β-Naphtol-Lösung und erhielt in der Tat einen schönen roten Farbstoff. Aus Alkohol krystallisiert derselbe in kantharidenglänzenden roten Nadeln vom Schmp 134°. Es lag

1) Ber. 10, 1532.

also Benzolazo-β-Naphtol vor. Die Annahme der Bildung von Diazobenzolchlorid war also durch diese Tatsache genügend erhärtet.

VI.

Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf p-Aminoazobenzol, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

Das Aminoazobenzol ist mit alkoholischer Salzsäure nur unter Anwendung von Druck und Erwärmung in Reaktion zu bringen. Sowohl beim Lösen in alkoholischer Salzsäure, als auch beim Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung und nachherigem Erwärmen auf dem Wasserbad, blieb die Reaktion bei der Bildung des salzsauren Salzes stehen. Erst beim Erhitzen im Bombenrohr konnte ich eine Einwirkung bemerken. Ich erhitzte zu diesem Zweck 1 g Amidoazobenzol mit 30 g kalt gesättigter alkoholischer Salzsäure im Bombenrohr während 5 Stunden auf 100°. Neben Chloräthyl bildete sich ein in schimmernden grauen Blättchen krystallisierter Körper, der als salzsaures Salz vorlag. Die Ausbeute betrug 0,8 g. Mit Natronlauge wurde die Base in Freiheit gesetzt und aus Aether umkrystallisiert. Sie bildet kleine farblose Nädelchen vom Schmelzp. 64°. Sie liegt als primäre Base vor, denn sie wird durch Natriumnitrit in eine Diazoniumverbindung übergeführt, die mit alkalischer β-Naphtollösung unter Bildung eines braunen Farbstoffes kuppelt.

Analyse des Chlorhydrates:

0,1120 g Sbst.: 13 ccm N (20°, 739 mm)
0,1998 g Sbst.: 0,2582 g AgCl.

$C_6H_7N_2Cl \cdot 2\,HCl$

Ber. N = 12,99
Ber. Cl = 32,78
Gef. N = 13,15
Gef. Cl = 31,97.

Weitere Versuche zur Darstellung obigen Körpers unter denselben Bedingungen waren erfolglos trotz der verschiedenartigsten Anordnung der Versuchsbedingungen. Schliesslich gelang es mir unter Zuhilfenahme von Eisessig eine vollkommene Spaltung der Aminoazoverbindung durchzuführen. Bei der näheren Untersuchung der Reaktionsflüssigkeit zeigt sich bald, dass der Prozess zu verschiedenen Produkten führt. Durch mannigfache Aenderungen der Versuchsbedingungen hat sich schliesslich für die Spaltung des Aminoazobenzols und Isolierung der Reaktionsprodukte das folgende Verfahren als zweckmässig erwiesen:

15 g Amidoazobenzol wurden in 3 Antoclaven [1]) zu je 5 g mit je 30 ccm Eisessig und 120 ccm Salzsäure in kochendem Wasser erhitzt. Nach 3stündigem Kochen war der Inhalt der Flaschen vollständig entfärbt, während sich am Boden ein geringer krystallinischer Niederschlag (A) festgesetzt hatte. Die Flaschen wurden sofort geöffnet, und die heisse Reaktionsflüssigkeit durch Glaswolle filtriert. (Beim Oeffnen der Flaschen ist wegen des darin herrschenden starken Druckes, wovon mich eine äusserst heftige Explosion überzeugte, grösste Vorsicht anzuwenden.) Aus dem Filtrat schieden sich beim Er-

1) Als sehr praktisch erwiesen sich dabei starke Selterswasserflaschen mit Patentverschluss.

kalten schwach grau gefärbte, glasglänzende, unregelmässige Blättchen ab, die sich an der Luft schwach röteten. Ausbeute 6,5 g. Dieser als Chlorhydrat vorliegende Körper B wurde in wenig Wasser gelöst und mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt. Die Base setzte sich dabei in grau-weissen Flocken ab. Sie wurde mit Aether ausgeschüttelt und aus der getrockneten ätherischen Lösung mit Petroläther herausgedrückt. Sie schied sich dabei in schwach gelblich gefärbten prismatischen Krystallen ab. Aus Aether-Ligroin umkrystallisiert schmilzt sie bei 64°; sie ist chlorhaltig und liegt als primäre Base vor.

0,2294 g Sbst.: 40,6 ccm N (20°, 725 mm)

$$Cl \cdot C_6H_3 \cdot (NH_2)_2$$

Ber. N = 19,67

Gef. N = 19,67.

Zur näheren Identifizierung der Base stellte ich zunächst das Sulfat dar, indem ich die Base in wenig Wasser löste und einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugab. Sofort fiel das in heissem Wasser verhältnismässig leicht, in kaltem Wasser dagegen schwer lösliche Sulfat in prachtvollen, seideglänzenden Nadeln aus, die sich bei 240° unter Blaufärbung zersetzen.

Das Diacetylderivat wurde dargestellt, indem ich die Base kurze Zeit mit wenig Essigsäureanhydrit erwärmte. Auf Zusatz von Natriumcarbonatlösung fiel die Diacetylverbindung in Gestalt von schneeweissen, atlasglänzenden, feinen Nadeln aus. Nach dem Umkrystallisieren liegt der Schmelzpunkt bei 197°.

Es liegt im Körper B also ohne Zweifel vor:

Monochlorparaphenylendiamin,

$Cl \cdot C_6H_3 \cdot (NH_2)_2$.

Die Mutterlauge von B wurde zunächst kurze Zeit mit Tierkohle gekocht, filtriert, und dann zur Hälfte eingedampft; bei der nachfolgenden Dampfdestillation ging nichts über, also Phenyl oder Chinon hatten sich bei der Umsetzung mit Salzsäure nicht gebildet. Beim weiteren Eindampfen schied sich in unregelmässigen farblosen Blättchen ein dicker Krystallbrei ab, der mit stark lichtbrechenden Krystallen durchsetzt war. Ausbeute 9 g. Diese Masse C wurde nach dem Versetzen mit Alkali der Dampfdestillation unterworfen. Dabei ging ein gelbes Öl über, welches zum Teil schon im Kühler zu weissen verfilzten Nadeln erstarrte. Dieser Körper D ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Schwefelkohlenstoff, in Wasser ist er sehr schwer löslich. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Es liegt eine primäre chlorhaltige Base vor, welche aus Alkohol oder Wasser in kleinen regelmässigen Oktaëdern, aus Aether in Rhomboëdern mit Basis, aus Gasolin in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 71° krystallisiert. Die wässrige Lösung reagiert neutral. Die Base ist durch eine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; so erhielt ich beim langsamen Verdunsten einer ätherischen Lösung schön ausgebildete Rhomboëder, deren Axe eine Länge von 1 cm besassen.

0,2464 g Sbst.: 24,8 ccm N (21°, 725 mm)

C_6H_6NCl

Ber. 10,98 % N

Gef. 11,15 % N.

Es liegt also **p-Chloranilin**[1]) $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ vor.

Der krystallinische Rückstand A wurde der Dampfdestillation unterworfen; dabei ging ein schwach gelb gefärbtes Destillat über, welches ausgeäthert wurde und nach dem Verdunsten des Aethers als leichtflüssiges Öl hinterblieb. Die Ausbeute war aber so minimal, dass es verworfen wurde. Nach Zugabe von festem Alkali wurde die Dampfdestillation fortgesetzt. Zunächst ging nun in reichlicher Menge Ammoniak über, welches am Geruch und an der Bräunung von Curcumapapier als solches charakterisiert wurde. Sodann destillierte in geringer Menge Anilin über, welches mittels der Chlorkalkreaktion erkannt wurde. Nachdem die Destillation beendet war, und nur noch ein ganz schwach gelb gefärbtes wässriges Destillat überging, wurde dieselbe abgebrochen. Am nächsten Morgen hatten sich im Destillierkolben schöne glänzende prismatische Blättchen ausgeschieden. Dieselben wurden abfiltriert und ergaben nach dem Umkrystallisieren aus Wasser einen Schmelzpunkt 164°. Die Base enthält Chlor organisch gebunden und charakterisiert sich als primäre Base.

Da also der Hauptbestandteil von A mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, sah ich bei der weiteren Bearbeitung von der Wasserdampfdestillation ab und verfuhr folgendermassen:

Der ursprüngliche Reaktionsrückstand A aus den Autoclaven wurde in wenig Wasser gelöst und vorsichtig mit Alkali im Ueberschuss versetzt. Dabei schied sich die Base in kurzer Zeit in schönen fetti-

1) Annalen 53, 17.

gen prismatischen Blättchen ab. Dieselbe wurde aus Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 164°. Analyse ergab für

p-Dichlorparaphenylendiamin

stimmende Zahlen:

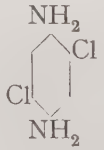
0,1681 g Sbst.: 23,4 ccm N (16°, 731 mm)

$C_6H_6N_2Cl_2$

Ber. N = 15,82

Gef. N = 15,84.

Zur näheren Identifizierung wurde noch das von Staedeler, Carius, Levy und Schultz nach verschiedenen Methoden gewonnene p-Dichlorchinon durch Oxydation mittels Kaliumchromat und Schwefelsäure dargestellt. Aus Aether umkrystallisiert zeigt es den für p-Dichlorchinon angegebenen Schmelzpunkt 160°. Die Base ist somit genügend charakterisiert als ein p-Dichlorparaphenylendiamin von der Konstitution



Auffallend war die Erscheinung, dass ich einmal bei der Darstellung der Base aus einem Rohprodukt, das unter denselben Bedingungen gewonnen war, und wobei im wesentlichen obige Vorschriften eingehalten wurden, eine Base erhielt, die in Krystallform und Schmelzpunkt wesentlich verschieden war. Dieselbe krystallisierte aus Wasser in flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 123° und charakterisiert sich so als das 2,6 Dichlorphenylendiamin, das bereits von

O. N. Witt [1]) dargestellt wurde. Es liegt also zweifellos eine Isomerieerscheinung vor. Eine Chlorbestimmung rechtfertigte diese Annahme.

0,1734 g Sbst.: 0,2805 g AgCl

$Cl_2 \cdot C_6H_2 \cdot (NH_2)_2$

Ber. 40,11 Cl

Gef. 40,02 Cl.

VII.

o-Aminoazotoluol und alkoholische Salzsäure,

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NH_2$.

Das Aminoazotoluol wurde in Alkohol gelöst und sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch unter Eiskühlung Salzsäure eingeleitet, aber in beiden Fällen blieb die Reaktion bei der Bildung des salzsauren Salzes stehen, das in blassgelben Nädelchen ausfiel. Auch beim längeren Stehen und Erwärmen der salzsauren Lösung trat keine spaltende Wirkung der Salzsäure ein.

VIII.

Benzolazo-α-naphtylamin und alkoholische Salzsäure,

$C_6H_5N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$.

2 g Benzolazo-α-Naphtylamin wurden im Bombenrohr mit 30 g kalt gesättigter alkoholischer Salzsäure mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Der Inhalt des Rohres bildete einen dicken violetten Krystallbrei, der sich als das Chlorhydrat vom Ausgangsmaterial erwies. Selbst beim Erhitzen auf Temperaturen bis 150° und bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel trat keine weitere Einwirkung der Salzsäure ein.

1) Berichte 8, 145.

IX.

Benzolazo-β-Naphtylamin und alkoholische Salzsäure.

2 g der Azoverbindung wurden in 40 g absolutem Alkohol gelöst und trockene Salzsäure eingeleitet. Zunächst schied sich das Chlorhydrat als dicker Krystallbrei ab, der sich nach weiterem Einleiten von Salzsäure wieder löste. Nach einiger Zeit krystallisierten nun farblose glänzende Blättchen aus. Ausbeute 0,7 g. Die Substanz erwies sich als das salzsaure Salz einer primären Base, die, durch Natronlauge in Freiheit gesetzt, in glimmerartig glänzenden Blättchen krystallisierte. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich und schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert, bei 111°. Die wässrige Lösung fluoresciert stark blau. Die Base erwies sich identisch mit β-Naphtylamin.

0,1794 g Sbst.: 0,1429 g AgCl

$C_{10}H_7 \cdot NH_2 \cdot HCl$

Ber. 19,77 Cl
Gef. 19,70 Cl

0,1246 g Sbst.: 10,9 ccm N (20°, 746 mm)

$C_{10}H_7 \cdot NH_2$

Ber. 9,79 N
Gef. 9,80 N.

Ich stellte noch aus der Base das schwefelsaure Salz dar, welches in Wasser sehr schwer löslich ist, so dass schon aus der kalten verdünnten Lösung des Amins Schwefelsäure dieses Salz ausfällt. Das Pikrat des auf obige Weise gewonnenen β-Naphtylamins krystallisierte in gelben Nadeln, die bei 194° schmol-

zen. Diese Befunde stimmen genau mit denen der Litteratur überein, und das β-Naphtylamin ist somit genügend als solches charakterisiert.

X.

Benzolsulfosaures-azo-β-Naphtylamin und alkohol. Salzsäure, $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$.

Im weiteren Verlauf der Arbeit kam es mir darauf an, festzustellen, ob die beim Benzolazo-β-Naphtylamin beobachtete einfache Spaltung auf alle Azokörper, deren eine Componente β-Naphtylamin ist, allgemeine Anwendung finden kann. Zu diesem Zweck stellte ich obiges Azoprodukt her, indem ich 5 g Sulfanilsäure, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, in verdünnter Natronlauge von 1,5 g Gehalt an NaOH löste und in der Kälte mit 2,05 g Natriumnitrit und 2,3 g concentrierter Salzsäure diazotierte. Diese Diazolösung wurde mit einer Lösung von 4,13 g β-Naphtylamin in wenig Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit wurde das Produkt zum Kochen erhitzt und mit Natronlauge das Natriumsalz abgeschieden. Dieses wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser vollständig gereinigt und dann aus der heissen wässrigen Lösung durch verdünnte Salzsäure das reine Benzolsulfosaure-azo-β-Naphtylamin in Form von gelbroten, warzenförmigen Krystallen abgeschieden. Die Azoverbindung wurde dann in Alkohol gelöst und trockene Salzsäure eingeleitet. Die Lösung färbte sich bald tiefrot und schlug dann in braun-grün um. Beim Stehen über Nacht schieden sich aus der missfarbenen Lösung schöne breite Blättchen ab. Der als Chlorhydrat vorliegende Körper wurde in wenig Wasser

gelöst und durch Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt. Die Base wurde in Aether aufgenommen, und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit pulverisiertem Aetzkali abdestilliert. Die hinterbleibenden Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisiert, wobei sich die Base in perlmutterartig glänzenden Blättchen abschied. Nach dem Schmelzpunkt und sonstigen Verhalten erwies sich die Base als β-Naphtylamin.

In diesem Falle hat also die Salzsäure in derselben Weise spaltend gewirkt, wie ich vorher beim Benzolazo-β-Naphtylamin festgestellt hatte.

XI.

β-Naphtalinazo-β-Naphtylamin und alkoholische Salzsäure,

$C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$.

2 g β-Naphtylamin wurden in ca. 8 g absolutem Alkohol gelöst und Salzsäure-Gas bis zur stark sauren Reaktion eingeleitet. Dann wurden unter guter Kühlung allmählich 2,5 g Amylnitrit eingetragen. Dabei findet Auflösung zu einer hellgelben Flüssigkeit statt. Diese Diazolösung wurde dann in eine eisessigsaure Lösung von 2 g β-Naphtylamin eingetragen; der Farbstoff scheidet sich in rotbraunen, feinen Krystallen ab. In die alkoholische Lösung leitete ich trockene Salzsäure ein und erhielt auch hier unter Einhaltung obiger Versuchsbedingungen β-Naphtylamin als Spaltungsprodukt zurück.

Ein Versuch, das α-Naphtalin-azo-β-Naphtylamin der Einwirkung von Salzsäure zu unterziehen, scheiderte daran, dass es mir trotz der verschiedensten Versuche nicht gelang, das α-Naphtalindiazonium-

chlorid mit β-Naphtylamin zu kuppeln. Auch in der Litteratur fanden sich keine Angaben darüber.

Jedenfalls glaube ich durch die obigen Versuche genugsam erwiesen zu haben, dass bei Azokörpern, deren eine Componente β-Naphtylamin ist, wohl immer die Spaltung in die beiden Componenten erfolgt.

XII.

Einwirkung von Salzsäure auf Aminoazocumol, $C_6H_2(CH_3)_3N:N\cdot C_6H(CH_3)_3NH_2$.

1. Darstellung von Diazoamidocumol:

$$C_6H_2(CH_3)_3N:N\cdot N\begin{matrix}\diagup C_6H_2(CH_3)_3\\ \diagdown H\end{matrix}$$

10 g Cumidin wurden in 18 g 30-prozent. Salzsäure und 500 g Wasser gelöst. Unter guter Kühlung wurde mit 5 g Natriumnitrit diazotiert. Das Diazocumol wurde dann in eine eisessigsaure Lösung von 10 g Cumidin eingetragen, und die Lösung mit etwa 12 g Natriumacetat versetzt. Nach einiger Zeit wurde abfiltriert, und der Niederschlag über Schwefelsäure getrocknet.

2. Umlagerung in Amidoazocumol:

20 g Diazoamidocumol
40 g Cumidin (pseudo)
13 g Cumidinchlorhydrat
} wurden etwa 4 Stunden auf dem Wasserbade auf 60—80° erwärmt.

Zu Anfang trat wenig Stickstoffentwickelung ein. Sodann wurde die zur Sättigung der Salzsäure nötige Menge Alkali zugegeben, und das überschüssige Cumidin mit Wasserdampf übergetrieben. Der Rückstand wurde in Aether gelöst, und die Amidoazover-

bindung durch gasförmige Salzsäure als Chlorhydrat ausgefällt. Dasselbe bildet ein orangegelbes krystallinisches Pulver, welches schon beim Liegen an der Luft die Salzsäure teilweise verliert. Durch Wasser wird es vollständig in Salzsäure und die freie Amidoazoverbindung zersetzt. Aus Alkohol krystallisiert es in orangefarbenen Blättchen vom Schmelzp. 138°. Es ist leicht löslich in Aether, Benzol, Aceton; weniger leicht in Alkohol.

Das Amidoazocumol wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und trockene gasförmige Salzsäure eingeleitet. Es trat bald Entfärbung ein. Nach dem Stehen über Nacht wurde auf die Hälfte des Volumens eingedampft und mit Wasser versetzt. Es fiel daraufhin nichts aus. Auf Zusatz von Natronlauge trat starke Trübung ein. Die alkalische Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit pulverisiertem Aetzkali getrocknet, und dann der Aether abdestilliert. Es hinterblieb ein stark nach Cumidin riechendes Oel, welches allmählig krystallinisch wurde.

Um nun festzustellen, ob wirklich pseudo-Cumidin als Spaltungsprodukt vorlag, diazotierte ich den hinterbliebenen Rückstand und kuppelte ihn mit alkalischer β-Naphtollösung. Es trat Bildung eines Farbstoffes ein, der sich in schönen roten Flocken absetzte, die sich in Benzol sehr leicht lösten. Auf Zusatz von Petroläther trat keine Krystallisation ein. Das Benzol wurde daraufhin abdestilliert, und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. Dabei setzten sich feine scharlachrote Nädelchen ab, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violett-roter Farbe lösten.

Zum Vergleich diazotierte ich pseudo-Cumidin und kuppelte die Diazolösung mit β-Naphtolnatrium.

Die entstehende Azoverbindung krystallisierte ich aus Alkolol um, in welchem es wie obiges Produkt schwer löslich ist und in scharlachroten Nädelchen ausfiel. Dieselben sind ebenfalls leicht löslich in Benzol; ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gleichfalls violett-rot. Da auch die Schmelzpunkte übereinstimmen sind beide Azokörper zweifellos identisch.

XIII.

Oxyazobenzol und alkoholische Salzsäure,

$C_6H_5N : N \cdot C_6H_5OH.$

1 g Oxyazobenzol wurde in Alkohol gelöst und Salzsäure, sowohl bei Zimmertemperatur als auch unter Eiskühlung eingeleitet. Es bildete sich dabei lediglich das salzsaure Salz, das einen Crystallbrei von violetten glänzenden Nadeln bildete. Auch bei längerem Stehen und beim Erwärmen war eine reduktive Wirkung der Salzsäure nicht zu beobachten.

XIV.

Benzolazo-α-Naphtol und alkoholische Salzsäure,

$C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH.$

Dasselbe löst sich selbst beim Erwärmen nur äusserst wenig in alkoholischer Salzsäure. Nach mehrstündigem Stehen und selbst bei längerem Erwärmen und nochmaligem Einleiten von Salzsäure war eine Reaktion nicht zu bemerken.

XV.

Benzolazo-β-Naphtol und alkoholische Salzsäure.

Dasselbe hat bis zu einem gewissen Grade einen schwach basischen Charakter und löst sich deshalb in

konzentrierter Salzsäure und gesättigter alkoholischer Salzsäure schon in der Kälte ziemlich leicht mit roter Farbe auf. Beim Erwärmen tritt fast vollständige Lösung ein und beim Erkalten scheidet sich in grünschillernden Nadeln das sehr leicht zersetzliche salzsaure Salz ab, welches an der Luft bald wieder oxydiert wird und die ursprüngliche rote Farbe wieder annimmt.

XVI.

Cumolazo-β-Naphtol und alkoholische Salzsäure,
$C_6H_2(CH_3)_3N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Nach mehrstündigem Stehen mit alkoholischer Salzsäure blieb obige Oxyazoverbindung unverändert. Auch beim Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung ohne Anwendung von Kühlung trat nach mehrtägigem Stehen und Erwärmen keine Reaktion ein.

Nach diesen Versuchen scheinen also die Oxyazo-Verbindungen entgegen den Aminoazo-Verbindungen gegen Salzsäure bedeutend beständiger zu sein.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium des Herrn Prof. Dr. Otto Fischer zu Erlangen auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Max Busch ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen verehrten Lehrern, besonders Herrn Prof. Dr. Max Busch, für die liebenswürdige Unterstützung und Anregung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Verfasser dieser Arbeit, Ernst Richard Heller, evang. Konfession, Sohn des Grossherzogl. Rendants E. Heinrich Heller und seiner Ehefrau Maria geb. Hill, wurde am 28. August 1878 zu Eisenach (Grossherzogtum Sachsen-Weimar-Eisenach) geboren. Er besuchte die Vorschule der Gymnasien zu Weimar und dann das Realgymnasium daselbst, welches er Ostern 1899 mit dem Reifezeugnis verliess. Nach Ableistung seiner Militärpflicht widmete er sich in Jena und Erlangen dem Studium der Chemie, der Physik und Botanik.